

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-273443

(43)Date of publication of application : 30.09.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2004-036286

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 13.02.2004

(72)Inventor : SENNA TAMOTSU  
SATO TOMOHIRO  
KIN HOUTETSU  
UONO HIROYUKI  
FUSE TORU

(30)Priority

Priority number : 2003039540 Priority date : 18.02.2003 Priority country : JP

## (54) NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND NONAQUEOUS LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode material capable of obtaining a nonaqueous lithium ion secondary battery with a high charge/discharge capacity, excellent cycle characteristics, and comprehensively high practicability.

SOLUTION: The negative electrode material for the nonaqueous lithium ion secondary battery contains complex compound fine particle composed of raw material metallic fine particle of at least one kind of metal elements selected from Ag, Zn, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn and Pb, compounded by at least one kind of complex metal and/or complex oxide of the element selected from Ia to VIIIa group element excluding H, Ib to IIIb group element excluding B, and IVb and Vb group element excluding C, different from the raw material metal; carbonaceous substance; and graphitic substance. The content of the complex compound fine particle is not less than 3 wt.% and not more than 40 wt.% against the total weight of the complex fine particles, the carbonaceous substance and the graphitic substance.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-273443

(P2004-273443A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/02

H O 1 M 10/40

F I

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/02

H O 1 M 10/40

テーマコード (参考)

5 H O 2 9

5 H O 5 0

D

Z

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2004-36286 (P2004-36286)  
 (22) 出願日 平成16年2月13日 (2004. 2. 13)  
 (31) 優先権主張番号 特願2003-39540 (P2003-39540)  
 (32) 優先日 平成15年2月18日 (2003. 2. 18)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005968  
 三菱化学株式会社  
 東京都港区芝五丁目3番8号  
 (74) 代理人 100092978  
 弁理士 真田 有  
 (72) 発明者 仙名 保  
 東京都調布市上石原3-45-4  
 (72) 発明者 佐藤 智洋  
 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
 株式会社三菱化学科学技術研究センター内  
 (72) 発明者 金 奉▲徹▼  
 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系リチウムイオン二次電池用の負極材料及び負極、並びに非水系リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高い充放電容量を有するとともに、サイクル特性にも優れた、総合的に高い実用性を有する非水系リチウムイオン二次電池を得ることが可能な負極材料を提供する。

【解決手段】 Ag, Zn, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn及びPbより選ばれる少なくとも一種の金属元素からなる原料金属微粒子に、Hを除くI a族~VIII a族, Bを除くI b族~III b族, Cを除くIV b族, 及びV b族より選ばれる少なくとも一種の、原料金属微粒子とは異なる複合化金属及び/又は複合化金属酸化物が複合化した複合体微粒子と、炭素質物と、黒鉛質物とを含有し、

複合体微粒子、炭素質物及び黒鉛質物の合計重量に対して、複合体微粒子を3重量%以上40重量%以下含有するようにする。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極と負極と非水系の電解質とを具備してなる非水系リチウムイオン二次電池における該負極の材料であって、

Li と合金化可能な、Ag, Zn, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn 及び Pb より選ばれる少なくとも一種の金属元素からなる原料金属微粒子に、H を除く Ia 族～VIIIa 族、B を除く Ib 族～IIIb 族、C を除く IVb 族、及び Vb 族より選ばれる少なくとも一種の、前記原料金属微粒子とは異なる複合化金属及び／又は複合化金属酸化物が複合化した複合体微粒子と、炭素質物と、黒鉛質物とを含有し、

該複合体微粒子、該炭素質物及び該黒鉛質物の合計重量に対して、該複合体微粒子を 3 重量%以上 40 重量%以下含有することを特徴とする、非水系リチウムイオン二次電池用負極材料。

10

## 【請求項 2】

該複合体微粒子の平均粒径が、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上  $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項 1 記載の非水系リチウムイオン二次電池用負極材料。

## 【請求項 3】

該複合体微粒子、該炭素質物の前駆体である有機質物、及び該黒鉛質物を均一に混合した後、不活性雰囲気下で焼成処理することにより得られることを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 に記載の非水系リチウムイオン二次電池用負極材料。

## 【請求項 4】

前記焼成処理の前に、該複合体微粒子と該有機質物とを均一に混合し、続いて該黒鉛質物を加えて均一に混合することを特徴とする、請求項 3 記載の非水系リチウムイオン二次電池用負極材料。

20

## 【請求項 5】

前記焼成処理の前に、該複合体微粒子と該黒鉛質物とを均一に混合し、続いて該有機質物を加えて均一に混合することを特徴とする、請求項 3 記載の非水系リチウムイオン二次電池用負極材料。

## 【請求項 6】

前記焼成処理の前に、該複合体微粒子、該有機質物、及び該黒鉛質物のうち少なくともいづれか二つに対して、不活性雰囲気下で金属複合化粉碎処理を加えることにより均一に混合することを特徴とする、請求項 3～5 のいずれか 1 項に記載の非水系リチウムイオン二次電池用負極材料。

30

## 【請求項 7】

該黒鉛質物が、結晶面 (002) の面間隔  $d_{002}$  が  $0.348\text{ nm}$ 以下、且つ、積層の厚さが  $10\text{ nm}$ 以上であって、構造中に含まれる水素と炭素との原子比  $\text{H}/\text{C}$  が 0.1 以下である黒鉛構造を有することを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の非水系リチウムイオン二次電池用負極材料。

## 【請求項 8】

該原料金属微粒子が Si 微粒子であることを特徴とする、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の非水系リチウムイオン二次電池用負極材料。

40

## 【請求項 9】

該原料金属微粒子が、摩砕及び／又はせん断が加わる第一粉碎工程と衝撃応力が加わる第二粉碎工程とを有する粉碎処理を施されたことを特徴とする、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の非水系リチウムイオン二次電池用負極材料。

## 【請求項 10】

該複合体微粒子が、該原料金属微粒子の伸度よりも大きい伸度を有する該複合化金属を用い、該原料金属微粒子と該複合化金属との共存下、せん断、圧縮、及び衝撃応力のうち少なくとも一つが加わる金属複合化粉碎処理を施すことにより得られたものであることを特徴とする、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の非水系リチウムイオン二次電池用負極材料。

50

## 【請求項 1 1】

請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載の非水系リチウムイオン二次電池用負極材料を含有することを特徴とする、非水系リチウムイオン二次電池用負極。

## 【請求項 1 2】

請求項 1 1 に記載の負極を具備してなることを特徴とする、非水系リチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、非水系リチウムイオン二次電池に用いられる負極材料及び負極、並びに非水系リチウムイオン二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、ビデオカメラ、携帯電話やポータブルパソコンなどの携帯機器の普及に伴い、一次電池に代わって、繰り返し使用できる二次電池の需要が急速に高まっている。

## 【0003】

特に、負極活物質として炭素質材料（カーボン系材料）を使用し、正極活物質として  $\text{LiMO}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  等) を使用し、電解液として有機溶媒を使用した非水系リチウムイオン二次電池が開発され、注目されている。

## 【0004】

また、電池の高容量化の観点から、負極活物質として、炭素質材料の他に、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Sn}$  等の  $\text{Li}$  と合金を形成する金属系材料を用いることも知られている。しかし、上記のような金属系材料を単独で非水系リチウム二次電池の負極活物質として用いると、充放電サイクルに伴い充放電容量が著しく低下してしまい、電池のサイクル特性が悪かった。

## 【0005】

そこで、電池のサイクル特性を維持しながらその高容量化を図るために、金属系材料と炭素質材料とを組み合わせた非水系リチウムイオン二次電池用負極材料（以下適宜、負極材料という）が開発されてきている。

## 【0006】

例えば、特許文献 1 には、金属粒子、黒鉛質物、及び炭素質物の前駆体である有機質物を混合し、不活性雰囲気下で焼成して負極材料を製造する方法において、金属粒子が、 $\text{Si}$  を含む第 1 の固相と、特定の元素と  $\text{Si}$  との固溶体又は金属間化合物である第 2 の固相とからなる構成が記載されており、これにより従来よりもサイクル特性がよく、高い充放電容量の非水系リチウム二次電池用負極材料が得られると記載されている。

## 【0007】

ところで、特許文献 1 には、負極材料全体を 100 重量%とした際に、金属質物  $\text{M}$  の割合が 50 重量%以上、95 重量%以下であると記載されている。つまり、特許文献 1 に記載の技術においては、高い充放電容量を達成するために金属を高い比率で含有させる必要があったのである。

## 【0008】

なお、特許文献 1 では、金属粒子として平均粒径が 12.5  $\mu\text{m}$  程度のものが記載されている。

## 【0009】

## 【特許文献 1】特開 2001-210329 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

しかしながら、負極材料中の金属の割合がこのように高い場合には、充放電容量は向上するものの、充放電に伴う金属粒子の膨張収縮に起因する金属粒子の微細化及び負極材料の材料劣化破壊が生じやすくなり、サイクル特性が不十分であった。

10

20

30

40

50

## 【0011】

昨今の市場の高度な製品要求においては、高い充放電容量を有するのみでは十分な性能を有するとはいえず、それに加えて、高いサイクル特性を有し繰り返しの使用が可能であることが求められているが、そのような総合的に実用性に優れた負極材料はいまだ提供されていないという課題があった。

## 【0012】

本発明は、上述の課題に鑑みてなされたもので、高い充放電容量を有するとともにサイクル特性の点でも優れた、総合的に高い実用性を有する非水系リチウムイオン二次電池を得ることが可能な負極材料を提供すること、並びに、上記の負極材料を用いた非水系リチウムイオン二次電池用負極及び非水系リチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0013】

本発明者等は上記の状況に鑑み鋭意検討した結果、非水系リチウムイオン二次電池の負極材料として、特定種類の金属元素からなる原料金属微粒子にそれとは異なる特定種類の複合化金属及び／又は複合化金属酸化物が複合化した複合体微粒子を、炭素質物と、黒鉛質物と組み合わせて用いるとともに、複合体微粒子、炭素質物及び黒鉛質物の合計重量に対する複合体微粒子の重量比率を敢えて低い範囲に抑えることによって、高い充放電容量と高いサイクル特性とを両立させ、総合的に優れた実用性を得られることを見出し、本発明を完成した。

20

## 【0014】

即ち、本発明の要旨は、正極と負極と非水系の電解質とを具備してなる非水系リチウムイオン二次電池における該負極の材料であって、Liと合金化可能な、Ag, Zn, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn及びPbより選ばれる少なくとも一種の金属元素からなる原料金属微粒子に、Hを除くIa族～VIIIa族、Bを除くIb族～IIIB族、Cを除くIVb族、及びVb族より選ばれる少なくとも一種の、前記原料金属微粒子とは異なる複合化金属及び／又は複合化金属酸化物が複合化した複合体微粒子と、炭素質物と、黒鉛質物とを含有し、該複合体微粒子、該炭素質物及び該黒鉛質物の合計重量に対して、該複合体微粒子を3重量%以上40重量%以下含有することを特徴とする、非水系リチウムイオン二次電池用負極材料に存する（請求項1）。

30

## 【0015】

このとき、該複合体微粒子の平均粒径を、0.1  $\mu$ m以上50  $\mu$ m以下とするのが好ましい（請求項2）。

本発明の負極材料は、該複合体微粒子、該炭素質物の前駆体である有機質物、及び該黒鉛質物を均一に混合した後、不活性雰囲気下で焼成処理することにより製造するのが好ましい（請求項3）。この際、前記焼成処理の前に、まず該複合体微粒子と該有機質物とを均一に混合し、続いて該黒鉛質物を加えて均一に混合してもよい（請求項4）。あるいは、前記焼成処理の前に、まず該複合体微粒子と該黒鉛質物とを均一に混合し、続いて該有機質物を加えて均一に混合してもよい（請求項5）。さらに、前記焼成処理の前に、該複合体微粒子、該有機質物、及び該黒鉛質物のうち少なくともいずれか二つに対して、不活性雰囲気下で金属複合化粉碎処理を加えることにより均一に混合するようにしてもよい（請求項6）。

40

## 【0016】

また、該黒鉛質物としては、結晶面(002)の面間隔 $d_{002}$ が0.348 nm以下、且つ、積層の厚さが10 nm以上であって、構造中に含まれる水素と炭素との原子比H/Cが0.1以下である黒鉛構造を有するものを用いるのが好ましい（請求項7）。

## 【0017】

また、該原料金属微粒子としては、Si微粒子を用いるのが好ましい（請求項8）。

また、該原料金属微粒子に、摩砕及び／又はせん断が加わる第一粉碎工程と衝撃応力が加わる第二粉碎工程とを有する粉碎処理を施してもよい（請求項9）。

50

また、該原料金属微粒子の伸度よりも大きい伸度を有する該複合化金属を用いるとともに、該原料金属微粒子と該複合化金属との共存下、せん断、圧縮、及び衝撃応力のうち少なくとも一つが加わる金属複合化粉碎処理を施すことにより、該複合体微粒子を製造してもよい（請求項10）。

【0018】

本発明の別の要旨は、上記の非水系リチウムイオン二次電池用負極材料を含有することとを特徴とする、非水系リチウムイオン二次電池用負極（請求項11）、更には、上記の非水系リチウムイオン二次電池用負極を具備してなることを特徴とする、非水系リチウムイオン二次電池に存する（請求項12）。

【発明の効果】

10

【0019】

本発明によれば、原料金属微粒子に、前記原料金属微粒子とは異なる複合化金属及び／又は前記原料金属微粒子とは異なる複合化金属酸化物が複合化した複合体微粒子と、炭素質物と、黒鉛質物とを組み合わせ用い、且つ、該複合体微粒子、該炭素質物及び該黒鉛質物の合計重量に対して、該複合体微粒子を3重量%以上40重量%以下含有させることによって、高い充放電容量を有するとともにサイクル特性の点でも優れた、総合的に高い実用性を有する非水系リチウムイオン二次電池を得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明につき詳細に説明する。

20

本発明の非水系リチウムイオン二次電池用負極材料は、少なくとも一種の原料金属微粒子に、原料金属微粒子とは異なる少なくとも一種の複合化金属及び／又は複合化金属酸化物が複合化した複合体微粒子と、炭素質物と、黒鉛質物とを含有する。

【0021】

〔原料金属微粒子〕

原料金属微粒子は、Ag、Zn、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn及びPbからなる群より選ばれる一種又は二種以上の金属元素からなる粉末である。上記の金属元素は、電極に使用した場合に、高い充電容量を発現することができ、且つ、充放電に伴う体積の膨張・収縮が比較的少ないことから好ましい。また、上記の金属元素は、リチウム二次電池の負極に用いた場合に、充電時にLiと合金化するため、高い充電容量を発現することが知られているので、この点でも好ましい。

30

【0022】

なお、これらの金属元素の種類の数及び組み合わせについては特に制限は無く、上記元素群より任意に選ばれた一の金属単体でも、上記元素群より任意の組み合わせで選ばれた二以上の金属の混合物でもよい。単独の金属で原料金属微粒子を構成する場合の金属としては、通常はSi、Ag、Al又はSnが挙げられ、好ましくはSi又はSnが挙げられ、より好ましくはSiが挙げられる。また、2種の金属を組み合わせる原料金属微粒子を構成する場合の金属の組み合わせとしては、好ましくはAgとAlとの組み合わせ、AgとSiとの組み合わせ、AgとSnとの組み合わせ、SiとSnとの組み合わせ、SiとAlとの組み合わせ、及びAlとSnとの組み合わせが挙げられる。

40

【0023】

原料金属微粒子の平均粒径は、通常10nm以上、好ましくは30nm以上、より好ましくは50nm以上、また、通常200nm以下、好ましくは180nm以下、より好ましくは100nm以下である。原料金属微粒子の平均粒径が上記の範囲よりも小さい場合には、粒子間静電引力によりナノ金属微粒子同士の過剰な凝集が起こってしまうため、また、原料金属微粒子の平均粒径が上記の範囲よりも大きい場合には、電池の充放電に伴い金属の膨張収縮による金属粒子微細化及び／又は材料破壊が発生してしまうため、何れも好ましくない。

【0024】

〔原料金属微粒子の製造方法〕

50

原料金属微粒子を製造する方法としては、上記の条件を満たす原料金属微粒子を製造できる方法であれば特に限定はないが、中でも原料金属微粒子の原料である原料金属粉末にせん断応力、圧縮応力及び衝撃応力の少なくとも一つが加わる粉碎処理を施すことによって原料金属微粒子を製造する方法が好ましい。特に、上記の原料金属粉末に磨砕及び／又はせん断が加わる第1粉碎工程と、衝撃応力が加わる第2粉碎工程とを有する粉碎処理を施すことで、原料金属微粒子を製造することが好ましい。以下、この方法について詳細に述べる。

#### 【0025】

原料金属粉末は、上述した元素群より任意に選ばれた一の金属元素単体の粉末か、または、上述した元素群より任意の組み合わせで選ばれた二以上の金属の混合粉末（各々の金属元素単体の粉末の混合物）である。原料金属粉末の平均粒径は、通常200nm以上、また、通常500μm以下、好ましくは100μm以下、より好ましくは50μm以下である。このような比較的大きな平均粒径を有する原料金属粉末は、通常の方法により比較的容易に製造できるため、経済的に好ましい。且つ、本発明では、このような比較的大きな平均粒径を有する原料金属粉末を用いても、後述する第1及び第2粉碎工程の組み合わせで効率的に微細化することが可能であり、工業的に好ましい。

#### 【0026】

第1粉碎工程及び第2粉碎工程の役割を説明する。第1粉碎工程では、機械的粉碎などにより、原料金属粉末を粉碎して微細な一次金属微粒子を生成する。しかし、第1粉碎工程により生じた一次金属微粒子は静電引力により互いに引き付けられて凝集するため、第1粉碎工程により実際に得られる生成物は一次金属微粒子の凝集塊（複数の一次金属微粒子が凝集してなる集合体。以下適宜、「一次金属微粒子凝集体」と呼ぶ。）を含む粉体となる。そこで、第2粉碎工程において、第1粉碎工程において生成した粉体中に含まれる一次金属微粒子の凝集塊を解砕することによって、均一に近い粒度分布を有する原料金属微粒子を得ることができる。したがって、第1粉碎工程では原料金属粉末を一次金属微粒子まで至らしめる程度の強い粉碎処理である必要があるのに対し、第2粉碎工程は凝集した一次金属微粒子をバラバラに解砕するのに足りる程度の弱い粉碎処理が望ましい。

#### 【0027】

第1粉碎工程は、磨砕及び／又はせん断が加わる粉碎工程であれば、その種類は特に制限されない。ここで、磨砕とは、機械的処理により物体を磨り潰して細かくする操作であり、せん断とは、機械的処理により物体を物体に対して水平方向に切断する操作である。磨砕及び／又はせん断によって、原料金属粉末には圧縮・せん断応力（圧縮・せん断力）が加わり、確実に一次金属粒子まで粉碎されることになる。なお、この圧縮・せん断応力に伴うものであれば、後述の衝撃応力が同時に加わっても良い。

#### 【0028】

本工程の磨砕及び／又はせん断は、原料金属粉末が確実に一次金属粒子まで粉碎されるように、原料金属粉末に対してある程度強い力が加わる条件の下で実施することが好ましい。具体的には、通常10G以上、好ましくは15G以上、より好ましくは30G以上、また、通常500G以下、好ましくは450G以下、より好ましくは400G以下の加速度を原料金属粉末に加えた状態で実施する。

#### 【0029】

本工程で使用する装置は、磨砕及び／又はせん断を実施できる粉碎機であれば特に制限されないが、上記範囲の強さの圧縮・せん断応力が原料金属粉末に加わる様な条件で磨砕及び／又はせん断を実施できる粉碎機であることが好ましい。使用可能な粉碎機としては、ロール式粉碎機、媒体式粉碎機、気流式粉碎機、せん断・磨砕式粉碎機等が例示される。ロール式粉碎機的具体例としては、ロール回転型、ローラー転動型が挙げられる。媒体式粉碎機は、容器駆動型と媒体攪拌型とに大別され、前者の具体例としては転動ミル、振動ミル、遊星ミル、遠心流動層型ミルが、後者の具体例としては塔型、攪拌層型、流通管型、アニユラー型が挙げられる。気流式粉碎機的具体例としては、衝突型、粒子磨砕型が挙げられる。せん断・磨砕式粉碎機的具体例としては、圧縮せん断型、高速回転せん断型

、高速回転磨砕型が挙げられる。上記例示の中でも、せん断・磨砕式粉砕機が好ましく、圧縮せん断型のものが特に好ましい。

【0030】

なお、回転運動によって粉砕を行なう粉砕機を用いる場合、原料金属粉末に加わる圧縮・せん断応力を上記範囲内とするためには、通常100rpm以上、好ましくは1000rpm以上、また、通常20000rpm以下、好ましくは5000rpm以下の回転速度で粉砕を行なうことが好ましい。

【0031】

また、本工程は、通常10分以上、好ましくは30分以上、更に好ましくは1時間以上、また、通常5時間以下、好ましくは3時間以下、更に好ましくは2時間以下の範囲で実施する。

【0032】

第2粉砕工程は、衝撃応力が加わる粉砕工程であれば、その種類は特に制限されない。ここで、衝撃応力とは、固体に高速回転するハンマー等が衝突することなどによって瞬間的に与えられる応力である。本工程では、比較的弱い力の衝撃応力を選択的に加えることにより、一次金属微粒子の凝集塊を解砕することを趣旨とする。従って、前述の圧縮・せん断応力を伴うことは可能な限り避けることが好ましい。本工程において加える衝撃応力の強さは特に制限されないが、ナノ一次粒子の凝集塊を解砕できる程度の強さであることが好ましい。

【0033】

本工程で使用する装置は、原料金属粉末に衝撃応力を加えることができる粉砕機であれば特に制限されないが、上記範囲の強さの衝撃応力を加えることができる粉砕機であることが好ましい。使用可能な粉砕機としては、サンプルミル、ハンマーミル、及び高速回転衝撃式粉砕機が例示され、その具体例としては、ハンマー型、回転円盤型、軸流型、アニューラ型が挙げられる。

【0034】

本工程を上記の高速回転衝撃式粉砕機で行なう場合には、通常100rpm以上、好ましくは1000rpm以上、より好ましくは1500rpm以上、また、通常20000rpm以下、好ましくは18000rpm以下、より好ましくは15000rpm以下の回転速度で粉砕を行なうことが好ましい。

【0035】

若しくは、本工程は、原料金属粉末に対して通常1G以上、好ましくは10G以上、また、通常500G以下、好ましくは100G以下の加速度が加わる条件下で実施することが好ましい。

【0036】

また、本工程は、通常5秒以上、好ましくは10秒以上、更に好ましくは15秒以上、また、通常1時間以下、好ましくは30分以下、更に好ましくは10分以下の範囲で実施する。

【0037】

なお、上記の第1及び第2の各粉砕工程は、それぞれ一種の粉砕方式や粉砕機を用いて実施しても良く、二種以上の粉砕方式や粉砕機を任意に組み合わせて実施してもよい。また、各粉砕工程をそれぞれ一段で実施してもよく、複数段に分けて実施しても良い。後者の場合、同一の粉砕条件の下で複数段の実施を行なっても良いが、上に規定した条件を満たすのであれば、各段毎に異なる粉砕条件を設定して実施しても良い。また、何れの粉砕工程も、粉砕機のみならず、混練機、整粒機等を適用して実施することも可能である。

【0038】

また、上記の第1粉砕工程及び第2粉砕工程の各々において、その前処理、中間処理、後処理として、必要に応じて各種の処理を実施しても良い。この様な処理の例としては、熱処理、冷却処理、材料添加処理、凝集抑制処理、乾燥処理、分級処理、整粒処理等が挙げられる。さらに、第1粉砕工程の前処理、中間処理、後処理として、第2粉砕工程の条

10

20

30

40

50



件に該当する様な衝撃応力を伴う軽い粉碎処理を施しても良い。

【0039】

〔凝集抑制処理〕

上記各種の処理のうち、特に凝集抑制処理について説明する。凝集抑制処理は、後述する凝集抑制剤の共存下で原料金属粉末に粉碎処理を施すことにより、金属粒子（即ち、原料金属粉末や一次金属微粒子など、粉碎の対象である金属の粒子）の過剰な凝集を抑制する処理である。凝集抑制剤は、金属粒子同士の間介在して、各粒子間の化学的な相互作用を抑制することにより、粒子間の凝集を抑制する効果を生じる。この凝集抑制処理を施すことによって、第1粉碎工程及び第2粉碎工程を効率よく進行させることが可能になる。

【0040】

凝集抑制剤としては、第1粉碎工程や第2粉碎工程の条件下で金属粒子と反応性を有することのない化合物であって、また、簡単な加熱処理や水性媒体による洗浄によって容易に除去できるものが望ましい。こうした条件を満たす化合物であれば、その種類に特に制限はないが、例えば、金属塩や金属ハロゲン化物が挙げられる。

【0041】

金属塩としては、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、酢酸塩等が挙げられるが、中でも溶媒除去又は熱処理により容易に除去できるものが好ましい。

金属ハロゲン化物としては、塩素化物、臭素化物、ヨウ素化物等が挙げられるが、より入手が容易で扱い易い点で、塩素化物が好ましい。

【0042】

中でも、凝集抑制剤としては、下記条件I及び条件IIを共に満たす化合物が好ましい。条件I. 25℃で固体である。

条件II. (i) 気体若しくは昇華温度が400K以上、2500K以下、又は、

(ii) 水溶性で、且つ、25℃の水に対する溶解度w〔飽和水溶液100g中の質量(g)の割合〕が10重量%以上100重量%以下である。

【0043】

上記の条件IIの(i)は、簡単な加熱処理、例えば、通常120℃以上、また、通常2300℃以下、好ましくは1500℃以下程度の加熱処理によって気化または昇華することで、処理対象である金属粒子から除去できることを意味する。また、上記の条件IIの(ii)は、水性媒体による洗浄によって容易に処理対象である金属粒子から除去できることを意味する。

【0044】

なお、凝集抑制剤の除去に用いる水性媒体は、原料金属粉末の金属元素の種類や凝集抑制剤の種類によって適宜選択すればよい。具体的に例示すると、水、エチルアルコール、メチルアルコール、塩酸等が挙げられるが、その中でも水が、工業的な点で好ましい。

【0045】

凝集抑制剤として具体的には、NaCl、LiCl、KCl、NaBr、LiBr、KBr、MgCl、MgBr、BaCl<sub>2</sub>、BaBr<sub>2</sub>、AgCl、ZnCl<sub>2</sub>、AlCl<sub>3</sub>、CuCl<sub>2</sub>、SnCl、MnCl、FeCl<sub>3</sub>、NiCl<sub>2</sub>、FeBr<sub>2</sub>、CuBr、SnBr<sub>2</sub>等が挙げられる。これらの中でも好ましいのは、水で容易に除去可能という点で、NaCl、LiClである。

【0046】

凝集抑制剤は、上述したように、処理後、水やアルコール溶媒などによる洗浄、熱処理等で除去することができるが、工業的に実施しやすい点で、水洗又は熱処理で除去することが好ましい。

【0047】

凝集抑制剤の使用量としては、多すぎると原料金属粉末が十分に粉碎されず、少なすぎると金属粒子が凝集しやすくなるため、原料金属粉末と凝集抑制剤との合計重量を100重量%とした場合に、凝集抑制剤が通常0.01重量%以上、好ましくは10重量%以上

10

20

30

40

50

、また、通常50重量%以下となるように使用する。

【0048】

凝集抑制処理の形態としては、以下の2つの形態が挙げられる。

(A) 第1粉碎工程及び第2粉碎工程とは独立した工程として凝集抑制処理を実施する。即ち、第1粉碎工程及び／又は第2粉碎工程の前処理、中間処理、及び／又は後処理として、凝集抑制剤の共存下で原料金属粉末にせん断応力、圧縮応力、及び衝撃応力のうち少なくとも一つが加わる粉碎工程（以下「凝集抑制処理工程」と呼ぶ。）を施す。本工程の実施後、後述する手法を用いて、凝集抑制剤の少なくとも一部を除去してもよい。

【0049】

(B) 第1粉碎工程及び／又は第2粉碎工程の際に同時に凝集抑制処理を実施する。即ち、第1粉碎工程及び／又は第2粉碎工程の際に、凝集抑制剤を共存させた状態で粉碎を行なう。本工程の実施後、後述する手法を用いて、凝集抑制剤の少なくとも一部を除去してもよい。

【0050】

凝集抑制処理は上述の(A)、(B)の何れの形態で実施しても良く、(A)及び(B)の双方を実施しても良い。また、何れの形態で実施する場合でも、凝集抑制剤の除去を行なうか否かは任意である。但し、生産性の点からは、上述の(A)の形態で凝集抑制処理を実施すること、即ち、第1粉碎工程及び第2粉碎工程とは独立した工程として凝集抑制処理を実施するとともに、凝集抑制処理の後に凝集抑制剤の少なくとも一部を除去するのが好ましい。

【0051】

(A)の何れかの形態で凝集抑制処理を行なう場合、即ち、第1粉碎工程及び第2粉碎工程とは独立した工程として凝集抑制処理を実施する場合には、通常10G以上、好ましくは15G以上、より好ましくは30G以上、また、通常500G以下、好ましくは400G以下の加速が加わる条件下で、もしくは、100rpm以上2000rpm以下の回転速度下で、金属粒子と凝集抑制剤との共存下に粉碎処理を実施する。

【0052】

[複合化金属]

複合化金属は、Hを除くIa族～VIIIa族、Bを除くIb族～IIIB族、Cを除くIVb族、及びVb族より選ばれる少なくとも一種の、原料金属微粒子とは異なる金属及びその金属の化合物である。金属の化合物の例としては、金属酸化物などが挙げられる。即ち、複合化金属の中でも特に金属の酸化物は、複合化金属酸化物と呼ぶこととする。また、以下の記載において、特に断らない限り、複合化金属といった場合には複合化金属酸化物を含むものを指すこととする。

【0053】

複合化金属を構成する元素の種類の数、組み合わせ、存在形態には特に制限は無く、上記元素群より任意に選ばれた一の金属元素の単体でも、上記元素群より任意の組み合わせで選ばれた二以上の金属元素の合金でも、上記元素群より任意に選ばれた一の金属元素若しくは任意の組み合わせで選ばれた二以上の金属元素の化合物、例えば金属酸化物等でも、更には上記単体及び／又は上記合金及び／又は上記化合物が二種以上混合されたものでもよい。

【0054】

複合化金属として金属元素の単体を用いる場合には、IIa族～VIIIa族、Bを除くIb族～IIIB族、Cを除くIVb族、及びVb族に属する元素が好ましい。具体的には、Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Al, Sb, Sn, Pb, Ag, Auが好ましい。

また、複合化金属として金属の酸化物（複合化金属酸化物）を用いる場合には、Hを除くIa族～VIIIa族、Ib族～IIIB族、Cを除くIVb族、及びIb族に属する元素の酸化物が好ましい。具体的には、 $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}$ ,

10

20

30

40

50

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ などが例示できる。

#### 【0055】

複合化金属を形成する金属元素として複数種の金属元素を組み合わせる場合、好ましい組み合わせとしては、CuとSnの組み合わせ、CuとNiの組み合わせ、CuとAlの組み合わせ、CuとZnの組み合わせ、CuとCaの組み合わせ、CuとTiの組み合わせ、CuとMnの組み合わせ、CuとVの組み合わせ、CuとSbの組み合わせ、CuとPbの組み合わせ、CuとAgの組み合わせ、CuとAuの組み合わせ、CuとFeの組み合わせ、SnとCaの組み合わせ、SnとTiの組み合わせ、SnとMnの組み合わせ、SnとFeの組み合わせ、SnとNiの組み合わせ、SnとZnの組み合わせ、SnとAlの組み合わせ、SnとSbの組み合わせ、SnとAgの組み合わせ、SiとSnの組み合わせ、SiとCuの組み合わせ、SiとTiの組み合わせ、SiとNiの組み合わせ、SiとCaの組み合わせ、SiとAgの組み合わせ、SiとSbの組み合わせ、SiとAlの組み合わせ、SiとMnの組み合わせ、SiとFeの組み合わせ、SiとVの組み合わせ、SiとZnの組み合わせ、SiとPbの組み合わせ、AgとAlの組み合わせ、AgとSnの組み合わせ、AgとTiの組み合わせ、AgとFeの組み合わせ、AgとNiの組み合わせ、AgとCuの組み合わせ、AgとSbの組み合わせ、AgとMnの組み合わせ、AgとPbの組み合わせ、AgとVの組み合わせ、AgとZnの組み合わせ、AlとTiの組み合わせ、AlとFeの組み合わせ、AlとNiの組み合わせ、AlとSbの組み合わせ、及びAlとZnの組み合わせが挙げられる。

#### 【0056】

これらの組み合わせの中でも、より好ましい組み合わせとしては、CuとSnの組み合わせ、CuとNiの組み合わせ、CuとAlの組み合わせ、CuとTiの組み合わせ、CuとSbの組み合わせ、CuとAgの組み合わせ、CuとFeの組み合わせ、SnとTiの組み合わせ、SnとMnの組み合わせ、SnとFeの組み合わせ、SnとNiの組み合わせ、SnとZnの組み合わせ、SnとAlの組み合わせ、SnとSbの組み合わせ、SnとAgの組み合わせ、SiとSnの組み合わせ、SiとCuの組み合わせ、SiとTiの組み合わせ、SiとNiの組み合わせ、SiとAgの組み合わせ、SiとSbの組み合わせ、SiとAlの組み合わせ、SiとMnの組み合わせ、SiとFeの組み合わせ、SiとVの組み合わせ、SiとZnの組み合わせ、SiとPbの組み合わせ、AgとAlの組み合わせ、AgとSnの組み合わせ、AgとTiの組み合わせ、AgとCuの組み合わせ、AlとTiの組み合わせ、AlとFeの組み合わせ、AlとNiの組み合わせ、AlとSbの組み合わせ、及びAlとZnの組み合わせが挙げられる。

なお、複合化金属として金属の酸化物を用いる場合には、2種以上の複合化金属酸化物を組み合わせる用いてもよい。さらに、複合化金属酸化物を複合化金属酸化物以外の複合化金属（金属単体や合金、酸化物以外の化合物など）とを組み合わせる用いてもよい。

#### 【0057】

これらの金属元素及び金属元素の組み合わせは、原料金属微粒子が凝集することを抑制し、且つ複合化が進行しやすく、さらに原料金属微粒子と複合化することで充放電に伴う原料金属微粒子の膨張収縮による材料破壊を抑制する効果がある。

#### 【0058】

複合化金属の形状は任意であるが、凝集抑制効果が大きく、又、複合化が進行し易いものが好ましい。具体的に好ましくは、粒状、塊状、薄片状等が挙げられ、中でも扱い易さの観点から、粒状が好ましい。

#### 【0059】

複合化金属の粒径は任意であるが、原料金属微粒子の粒径との差が大き過ぎると、十分な凝集抑制効果が得られないので、原料金属微粒子の粒径と大きく異ならないことが好ましい。具体的には、原料金属微粒子の粒径に対する比の値で、通常0.01倍以上、好ましくは0.1倍以上、また、通常1000倍以下、好ましくは100倍以下である。

#### 【0060】

また、複合化金属の平均粒径は、通常10nm以上、好ましくは30nm以上、より好ましくは100nm以上、また、通常100μm以下、好ましくは50μm以下、より好ましくは30μm以下である。これよりも平均粒径が大きいと複合化が困難であり、これよりも平均粒径が小さいと粒子間静電気力によって複合化金属が過剰に凝集するからである。

#### 【0061】

また、複合化金属としては後述する伸度の値が比較的大きいもの（具体的には、伸度が30以上）の方が、原料金属微粒子との複合化が進行し易く、また、凝集抑制効果が大きくなり、更に、選択される元素の種類によってはSn等のようにせん断応力が大きくなり、微細化が効果的に進行するので好ましく、中でも原料金属微粒子よりも伸度が大きい複合化金属が特に好ましい。

#### 【0062】

なお、本明細書において「伸度」とは、基本的には、日本工業標準調査会発行の「金属材料引張試験方法 JIS Z 2241:1998」に記載された「破断時全伸び(%)」の規定に準じて測定される値を指すものとする。

#### 【0063】

但し、上記規定をそのまま適用して測定された伸度の値が、上記規定の測定限界範囲の下限に満たず、又は、該測定限界範囲の上限を超えてしまう場合であっても、その値を伸度の値として採用することにする。例えば、上記規定に準じて測定した伸度の値が50%以下のSi等の素材は、その値が該測定限界範囲外であっても、原料金属成分の素材として使用することが可能であると判断される。

#### 【0064】

具体的に、原料金属微粒子の伸度は、通常0%以上であり、また、通常50%以下、好ましくは40%以下、更に好ましくは30%以下の範囲が好適である。一方、複合化金属の伸度は、通常30%以上、好ましくは35%以上、更に好ましくは40%以上であり、また、通常100%以下、好ましくは98%以下、更に好ましくは96%以下の範囲が好適である。

#### 【0065】

また、複合化金属の伸度は、原料金属微粒子の伸度と比べて、通常1.1倍以上、中でも1.5倍以上、更には2倍以上大きいことが好ましい。伸度の差が大きい程、凝集抑制効果、複合化効果、及び微細化効果も大きくなるためである。但し、伸度の差があまりに大き過ぎると粉碎し難くなるため、上限としては通常1000倍以下、中でも800倍以下、更には600倍以下であることが好ましい。なお、原料金属微粒子及び複合化金属は上述の様に、単体粉末、混合粉末、合金粉末等の様々な種類があるが、粉碎機に供されるのと同じ状態で、両者がどのような伸度の関係になるかを求めればよい。

#### 【0066】

複合化金属のうち、上記の伸度についての規定を満たすものとしては、通常、Ia族、IIa族、遷移金属(IIIa族~VIIIa族)、Ib族、IIb族、IIIb族、IVb族、Vb元素単体粉末及び、それらの混合物が挙げられる。その中でも具体的に好ましくは、Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Al, Sb, Sn, Pb, Ag, Auが挙げられる。これらは伸度が30%以上であることから、原料金属微粒子との複合化の進行及び、凝集抑制効果が大きいためである。

#### 【0067】

##### 〔複合体微粒子〕

複合体微粒子は、上に詳述した原料金属微粒子と複合化金属とが複合化した複合体である。

本発明において、原料金属微粒子と複合化金属との複合化とは、原料金属微粒子と複合化金属とが部分的又は全体的に固溶した形態（固溶形態）、又は、原料金属微粒子又は複合化金属のどちらか一方が他方を被覆した形態（被覆形態）となることをいう（なお、これらの「固溶形態」及び「被覆形態」を併せて「複合形態」と呼ぶ。）。

10

20

30

40

50

## 【0068】

複合体微粒子の中でも、原料金属微粒子の全体又は一部を複合化金属が被覆した形態を有し、且つ、傾斜構造を有する複合体微粒子は、電池の負極材料に使用した場合に、電解質との反応が抑制され、かつ、充放電に伴う原料金属微粒子の膨張収縮による材料破壊及び粒子破壊が抑制されるので望ましい。ここで傾斜構造とは、複合体微粒子を構成する原料金属微粒子と複合化金属とが連続的に制御された構造を意味する。

## 【0069】

複合体微粒子の平均粒径は、通常 $0.1\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.13\mu\text{m}$ 以上、また、通常 $50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $35\mu\text{m}$ 以下である。上記範囲よりも平均粒径が小さいと、複合体微粒子が所望の複合形態を得られない。また、上記範囲よりも平均粒径が大きいと、炭素質物及び黒鉛質物と複合化させる際に、所望する複合形態が得られず、必要な特性が得られない。

## 【0070】

複合体微粒子が上記のように複合化した複合体となっていることを確認する手段としては、得られた金属複合微粒子を、走査型電子顕微鏡（略称、SEM）、透過型電子顕微鏡（略称、TEM）等により観察し、又は電子エネルギー損失分光分析（略称、EELS）、電子プローブ微量分析（略称、EPMA）、X線回折分析（略称、XRD）等によって分析することにより確認できる。

なお、負極を作製した後に複合体微粒子が上記の複合体となっていることを確認する方法としては、作製した負極の集電体から物理的に負極材料を分離するか、又は、作製した負極の集電体から水や有機溶媒によって負極材料を分離し、その後上記と同様の手段によって分析して確認することができる。なお、水や有機溶媒によって負極材料を分離する際には、例えば、集電体を容器にためた水や有機溶媒の中に入れて負極材料を集電体からはがれさせる方法があるが、その場合には適宜、超音波を用いて負極材料をはがれやすくさせてもよい。

## 【0071】

## [複合体微粒子の製造方法]

以下、複合体微粒子の製造方法を説明する。

複合体微粒子の製造方法としては、上記の条件を満たす複合体微粒子を製造することができる方法であれば特に制限はないが、通常は、原料金属微粒子に、複合化金属の共存下、せん断応力、圧縮応力、及び衝撃応力のうち少なくとも一つが加わる金属複合化粉碎処理を施すことにより製造することができる。この製造方法によれば、原料金属微粒子及び複合化金属に強めの機械的粉碎又はメカノケミカルな粉碎を加えることができ、粒径が比較的大きな原料金属微粒子又は複合化金属を用いた場合でも、粒子の微細化と複合化を同時に且つ効率的に行なうことができる。

## 【0072】

## [金属複合化粉碎処理]

金属複合化粉碎処理は、原料粒子の一部又は全ての共存下において、圧縮・せん断応力と衝撃応力との少なくともいずれかが加わる粉碎を行なう処理である。金属複合化粉碎処理を加えることによって、各原料粒子はメカノケミカルに複合化し、複合化材料粒子となることができる。

## 【0073】

金属複合化粉碎処理においては、せん断応力又は圧縮応力のうち少なくとも一つが加わる金属複合化粉碎処理を行なう場合、原料金属微粒子及び複合化金属が確実に粉碎されるように、原料金属微粒子及び複合化金属に対してある程度強い力が加わる条件の下で実施することが好ましい。具体的には、通常 $10\text{G}$ 以上、好ましくは $30\text{G}$ 以上、より好ましくは $50\text{G}$ 以上、また、通常 $500\text{G}$ 以下の加速度を原料金属微粒子及び複合化金属に加えた状態で実施する。もしくは、回転運動によって粉碎を行なう場合には、通常 $100\text{rpm}$ 以上、好ましくは $1000\text{rpm}$ 以上、また、通常 $20000\text{rpm}$ 以下、好ましくは $5000\text{rpm}$ 以下の回転速度で粉碎を行なうことが好ましい。

## 【0074】

本工程で使用するせん断応力又は圧縮応力が加わる金属複合化粉碎処理は、せん断応力又は圧縮応力のうち少なくとも一つを加えることができる粉碎機を少なくとも1種以上用いればよい。装置の種類は、せん断応力または圧縮応力のうち少なくとも一つを加えることができる粉碎機であれば特に制限されないが、上記範囲の強さのせん断応力又は圧縮応力のうち少なくとも一つを原料金属微粒子及び複合化金属に加えることができる粉碎機であることが好ましい。使用可能な粉碎機としては、ロール式粉碎機、媒体式粉碎機、気流式粉碎機、せん断・磨砕式粉碎機等が例示される。ロール式粉碎機的具体例としては、ロール回転型、ローラー転動型が挙げられる。媒体式粉碎機は、容器駆動型と媒体攪拌型とに大別され、前者の具体例としては転動ミル、振動ミル、遊星ミル、遠心流動層型ミルが、後者の具体例としては塔型、攪拌層型、流通管型、アニュラー型が挙げられる。気流式粉碎機的具体例としては、衝突型、粒子磨砕型が挙げられる。せん断・磨砕式粉碎機的具体例としては、圧縮せん断型、高速回転せん断型、高速回転磨砕型が挙げられる。上記例示の中でも、せん断・磨砕式粉碎機が好ましく、圧縮せん断型のものが特に好ましい。

10

## 【0075】

また、せん断応力又は圧縮応力が加わる金属複合化粉碎処理を行なう場合は、通常10分以上、好ましくは30分以上、更に好ましくは1時間以上、また、通常5時間以下、好ましくは3時間以下、更に好ましくは2時間以下の範囲で実施する。

## 【0076】

衝撃応力が加わる金属複合化粉碎処理を行なう場合にも、原料金属微粒子及び複合化金属が確実に粉碎されるように、原料金属微粒子及び複合化金属に対してある程度強い力が加わる条件の下で実施することが好ましい。衝撃応力が加わる金属複合化粉碎処理は、サンプルミル、ハンマーミル、及び高速回転衝撃式粉碎機などを用いることができるが、通常、回転運動により粉碎を行なう粉碎機を用いる。回転運動によって粉碎を行なう粉碎機を用いる場合、原料金属微粒子及び複合化金属に、通常100rpm以上、好ましくは1000rpm以上、また、通常2000rpm以下、好ましくは5000rpm以下の回転速度で粉碎を行なうことが好ましい。若しくは、通常1G以上、好ましくは10G以上、また、通常500G以下、好ましくは100G以下の加速度が加わる条件下で実施することが好ましい。

20

## 【0077】

回転運動により粉碎を行なう場合に使用する装置は、原料金属微粒子に衝撃応力を加えることができる粉碎機であれば特に制限されないが、上記範囲の強さの衝撃応力を加えることができる粉碎機であることが好ましい。使用可能な粉碎機としては、高速回転衝撃式粉碎機が例示され、その具体例としては、ハンマー型、回転円盤型、軸流型、アニュラー型が挙げられる。

30

## 【0078】

また、回転運動により粉碎を行なう場合、本工程は、通常5秒以上、好ましくは10秒以上、更に好ましくは15秒以上、また、通常1時間以下、好ましくは30分以下、更に好ましくは10分以下の範囲で実施する。

## 【0079】

なお、上記のせん断応力及び／又は圧縮応力が加わる粉碎処理、並びに、衝撃応力が加わる粉碎処理は、少なくとも何れかを実施すれば良い。また、双方の粉碎処理を実施する場合には、その順序も特に制限されず、何れの粉碎処理を先に実施しても良い。但し、原料金属微粒子と複合化金属とに金属複合化粉碎処理を施して製造される粒子は静電引力により凝集して凝集塊となっている場合があるので、この凝集塊を解砕して均一なサイズの複合体微粒子を製造するためには、せん断応力及び／又は圧縮応力が加わる粉碎処理を行った後に、衝撃応力が加わる粉碎処理を施してもよい。

40

## 【0080】

また、上記のせん断応力及び／又は圧縮応力が加わる粉碎処理と、衝撃応力が加わる粉碎処理は、それぞれ一種の粉碎方式や粉碎機を用いて実施しても良く、二種以上の粉碎方

50

式や粉碎機を任意に組み合わせて実施してもよい。また、各粉碎処理をそれぞれ一段で実施してもよく、複数段に分けて実施しても良い。後者の場合、同一の粉碎条件の下で複数段の実施を行なっても良いが、上に規定した条件を満たすのであれば、各段毎に異なる粉碎条件を設定して実施しても良い。また、何れの粉碎処理も、粉碎機のみならず、混練機、整粒機等を適用して実施することも可能である。

#### 【0081】

##### 〔更に好ましい製造方法〕

複合化金属として原料金属微粒子の伸度よりも大きい伸度を有するものを用いる場合には、上記の金属複合化粉碎処理を行なう際、特に、通常10G以上、好ましくは15G以上、より好ましくは30G以上、また、通常500G以下、好ましくは450G以下、より好ましくは400G以下の加速度を加える条件下で上記の金属複合化粉碎処理を行なうことが望ましい。もしくは、回転運動により粉碎を行なう場合であれば、通常100rpm以上、好ましくは1000rpm以上、より好ましくは1500rpm以上、また、通常20000rpm以下、好ましくは18000rpm以下、より好ましくは15000rpm以下の回転速度で上記の金属複合化粉碎処理を行なうことが望ましい。複合化金属として原料金属微粒子の伸度よりも大きい伸度を有するものを用いる場合、加える圧縮応力、せん断応力又は衝撃応力が上記範囲よりも小さいと複合体微粒子の粒径又は複合形態が所望のものとならず、また、加える圧縮応力、せん断応力又は衝撃応力が上記範囲よりも大きいと複合化された複合体微粒子が過度に粉碎され、過剰な凝集を起し複合形態が破壊されるためである。

#### 【0082】

複合体微粒子を製造する場合に金属複合化粉碎処理を施すときには、原料金属微粒子の製造と同様に、金属複合化粉碎処理の前処理、中間処理、後処理として各種の処理を実施しても良い。なかでも特に、凝集抑制処理や熱処理を行なうことが好ましい。

#### 【0083】

まず、複合体微粒子を製造する際の凝集抑制処理について説明する。

金属複合化粉碎処理を施す際の凝集抑制処理は、原料金属微粒子の製造の場合と基本的には同様の処理を行なうが、凝集抑制剤としては、原料金属微粒子と反応性を有しないだけでなく複合化金属とも反応性を有することのない化合物を凝集抑制剤として選択すべきである。つまり、原料金属微粒子同士や、原料金属微粒子と複合化金属との間に介在して、各粒子間の化学的な相互作用を抑制し、粉末の粉碎効果を効率よく進行させるような凝集抑制剤を選択すべきである。

#### 【0084】

また、凝集抑制剤の使用量は、原料金属微粒子と複合化金属との合計重量を100重量%とした場合に、凝集抑制剤が通常0.01重量%以上、好ましくは10重量%以上、また、通常50重量%以下となるように使用する。原料金属微粒子の製造の場合と同様、多すぎると原料金属微粒子が十分に粉碎されず、少なすぎると金属粒子が凝集しやすくなるためである。

#### 【0085】

なお、原料金属微粒子の製造の場合に第1粉碎工程及び第2粉碎工程のそれぞれに対して凝集抑制処理を行なったのと同じく、金属複合化粉碎処理を施す際にも、複数の装置を用いたりすることで複数段に分けて行なう場合には、それぞれの金属複合化粉碎処理の前処理、中処理、後処理として凝集抑制処理を行なうことが可能であることは言うまでもない。さらに、凝集抑制処理の実施後、凝集抑制剤の少なくとも一部を除去してもよいことも原料金属微粒子の製造の場合と同様である。

#### 【0086】

また、凝集抑制処理は原料金属微粒子を製造する際と複合体微粒子を製造する際のどちらか一方のみに行なってもよいし、両方において行なってもよい。

#### 【0087】

ところで、本工程で製造された複合体微粒子はこの後黒鉛質物及び有機質物と混合され

、焼成されるのであるが、凝集抑制剤の除去は、黒鉛質物及び有機質物との混合前、混合中、混合後で焼成の前、及び焼成の後のどの段階で除去を行なってもよい。ただし、生産性を考慮すると、原料金属微粒子を製造する際に凝集抑制処理を行なった場合には、複合体微粒子の製造の前に凝集抑制剤を除去することが好ましく、複合体微粒子を製造する際に凝集抑制処理を行なった場合には、複合体微粒子を黒鉛質物又は有機質物と混合する前に凝集抑制剤を除去することが好ましい。

#### 【0088】

以下、凝集抑制処理についての理解を助けるため、手順の例を簡単に2つ示す。ただし、本発明の手順がこれらの例に限定されるものではないことは言うまでもない。

なお、後で詳細に説明するが、ここでは複合体微粒子は炭素質物の前駆体である有機質物及び炭素質物と混合され、その後焼成処理を施されて負極材料となるとする。

#### 【0089】

第1の例は、凝集抑制剤を用いない場合の例である。

原料金属微粒子と複合化金属とを混合し、複合化粉碎処理を施した後、熱処理を加える。これにより、複合体微粒子が製造される。この複合体微粒子を、有機質物及び炭素質物と混合し、焼成処理を施す。以上の操作により、負極材料が製造される。

#### 【0090】

第2の例は、凝集抑制剤を用いた場合の例である。

原料金属微粒子に凝集抑制剤を混合し、第一粉碎工程と第二粉碎工程とを施した後、凝集抑制剤を除去する。次に、原料金属微粒子に複合化金属及び凝集抑制剤を混合し、金属複合化粉碎処理を行なう。続いて凝集抑制剤の一部を除去した後、有機質物と黒鉛質物とを混合する。その後、残留している凝集抑制剤のうちの一部を除去し、焼成処理を行なう。最後に残留している凝集抑制剤をすべて除去する。以上の操作により、負極材料が製造される。

#### 【0091】

つぎに、熱処理について説明する。

熱処理は、複合体微粒子の製造後、黒鉛質物又は有機質物との混合前に行なってもよい。これにより、複合化した原料金属微粒子及び複合化金属が加熱され、原料金属微粒子又は複合化金属が液相化及び／又は固相拡散する。このため熱処理を行わない場合と比較して、より複合化及び均一化が促進される。特に、高結晶性の複合体微粒子を製造する場合には、熱処理を行なうことが好ましい。

#### 【0092】

複合体微粒子に対する熱処理は、複合体微粒子に含まれる原料金属微粒子又は複合化金属のいずれか一方の融点未満の温度で行なう。具体的には、通常100℃以上1500℃以下で行なう。

#### 【0093】

熱処理を行なう時間は、通常10分以上、好ましくは30分以上、また、通常24時間以下、好ましくは3時間以下である。この時間の範囲の上限を超えると原料金属微粒子、複合化金属、及び複合体微粒子の少なくともいずれか一種が過剰に凝集しやすくなり、また、下限よりも小さくなると複合体微粒子の所望の形態が得られないからである。

#### 【0094】

上述した工程により、各種の形態を有する複合体微粒子を得ることができる。

一般的には、複合体微粒子が局所被覆構造となるか全体被覆構造となるかは原料金属微粒子に対する複合化金属の割合により決まるため、目的とする構造により適宜、原料金属微粒子に対する複合化金属の割合を決定すればよい。

#### 【0095】

例えば、原料金属微粒子に、原料金属微粒子の30体積%以下の複合化金属を複合化させる処理を行なうと、原料金属微粒子の凝集が抑制されて微細化が充分進行した複合体微粒子を得ることができる。さらに、この複合体微粒子に熱処理を行なうことで、原料金属微粒子又は複合化金属の液相化及び／又は固相拡散が進行し、原料金属微粒子及び複合化

10

20

30

40

50



金属のうちの一方が他方の一部を被覆した局部被覆構造と、傾斜構造とを有する複合体微粒子を得ることができる。

【0096】

逆に、原料金属微粒子に、原料金属微粒子の30体積%以上の複合化金属を複合化させる処理を行なった場合には、原料金属微粒子及び複合化金属のうちの一方が他方の全部を被覆した全体被覆構造と、傾斜構造とを有する複合体微粒子を得ることができる。

【0097】

また、例えば、原料金属微粒子に、凝集抑制剤を混合させて複合化金属を複合化させる処理を行なった場合には、原料金属微粒子の凝集が抑制されて微細化が充分進行した複合体微粒子を得ることができ、この複合体微粒子から凝集抑制剤を除去した後、熱処理を行なうことで、傾斜構造を有さず、被覆構造を有する複合体微粒子を得ることができる。この場合、原料金属微粒子に対する複合化金属の割合だけでなく、凝集抑制剤をどの工程で除去するかということも、得られる複合化微粒子の形態を決める要素となる。

【0098】

〔炭素質物〕

次に、炭素質物について説明する。本発明にかかる炭素質物は、主に炭素質からなる材料であって、従来の非水性リチウム二次電池の負極材料に用いられているものであれば、その種類は特に制限されず、任意のものを選択して使用することが出来る。中でも好ましい例としては、有機質物を前駆体として、これを焼成処理して得られる物質が挙げられる。

【0099】

炭素質物の前駆体となる有機質物は、焼成処理を行なうことで炭素質物を生成するものであれば特に限定されない。例えば、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチや、乾留液化油などの石炭系重質油、常圧残油、減圧残油の直流系重質油、原油又はナフサなどの熱分解時に複生するレントール等分解系重質油の石油系重質油や、アセナフチレン又はアントラセンなどの芳香族炭化水素や、フェナジン又はアクリジンなどのN環化合物や、チオフェン又はピチオフェンなどのS環化合物や、ビフェニルなどのポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、含窒素性のポリアクリロニトリル、ポリピロール、含硫黄性のポリチオフェン、又はポリスチレンなどの有機高分子や、これらのものの不溶化処理品や、セルロース、キトサン、又はサッカロースに代表される多糖類などの天然高分子や、ポリフェニレンサルファイド、又はポリフェニレンオキシド等の熱可塑性樹脂や、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、又はイミド樹脂等の熱硬化性樹脂や、以上のものとベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、又はn-ヘキサンなどの低分子有機溶媒との混合品等が挙げられる。

【0100】

上記の有機質物中の水素原子と炭素原子との比 $H/C$ が小さすぎると焼成処理後の炭素収率が悪くなり、大きすぎると有機質物をナノ金属微粒子及び黒鉛質物と混合することが難しくなる。したがって、有機質物は、水素原子と炭素原子との比（原子比） $H/C$ に注意して選択することが好ましい。具体的には、水素原子と炭素原子との原子比 $H/C$ が好ましくは0.4以上、より好ましくは0.6以上、更に好ましくは0.8以上、また、好ましくは1.8以下、より好ましくは1.2以下、更に好ましくは1.1以下である。

【0101】

炭素質物の平均粒子径は、通常0.1 $\mu m$ 以上、好ましくは1 $\mu m$ 以上、より好ましくは5 $\mu m$ 以上、また、通常1mm以下、好ましくは500 $\mu m$ 以下、より好ましくは100 $\mu m$ 以下である。なお、平均粒子径が上記範囲外にある炭素質物であっても、後述する金属複合化粉碎処理を加える段階で平均粒子径を上記の範囲に収めることができれば、使用は可能である。

【0102】

〔黒鉛質物〕

次に、黒鉛質物について説明する。本発明の黒鉛質物としては、主に黒鉛質からなる材

10

20

30

40

50

料であって、従来の非水性リチウム二次電池の負極材料に用いられているものであれば、その種類は特に制限されず、任意のものを選択して使用することが出来る。例としては、天然若しくは人造の黒鉛、これらの高純度精製品若しくはこれらの再加熱処理品、又はこれらのうち任意の二種以上からなる混合物などが挙げられる。また、その形状も特に制限されないが、通常は粉体のものが使用される。

#### 【0103】

本発明で使用する黒鉛質物は、以下の性質を満たすことが好ましい。

本発明では、黒鉛質物の結晶面(002)の面間隔 $d_{002}$ が、通常0.348 nm以下、中でも0.338 nm以下、特に0.337 nm以下であることが好ましい。この値が上記範囲よりも大きい黒鉛質物は、結晶性が低く黒鉛質物としての特性を得られない、という理由で好ましくない。

#### 【0104】

また、本発明では、黒鉛質物の積層の厚さ $L_c$ が、通常10 nm以上、中でも20 nm以上、特に40 nm以上であることが好ましい。この値が上記範囲よりも小さい黒鉛質物は、結晶性が低く黒鉛質物としての特性を得られない、という理由で好ましくない。

#### 【0105】

更に、本発明では、黒鉛質物を波長514.3 nmのアルゴンイオンレーザー光を用いてラマンスペクトル分析し、その $1580\text{ cm}^{-1} \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れるピークの強度を $I_A$ 、 $1350\text{ cm}^{-1} \sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲に現れるピークの強度を $I_B$ とした場合に、ピーク強度比 $R (= I_B / I_A)$ が通常0.4以下、中でも0.3以下、特に0.25以下であることが好ましい。ピーク強度比 $R (= I_B / I_A)$ の値が上記範囲よりも大きい黒鉛質物は、結晶性が低く黒鉛質物としての特性を得られない、という理由で好ましくない。

#### 【0106】

さらに、黒鉛質物の平均粒子径が大きいとナノ金属微粒子と均一に混合することが難しく、小さいと黒鉛質物の比表面積が大きすぎて初回充放電時の不可逆容量が大きくなる。このため、使用する黒鉛質物の平均粒子径は、好ましくは1  $\mu\text{m}$ 以上、また、好ましくは1 mm以下、より好ましくは50  $\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは40  $\mu\text{m}$ 以下である。なお、平均粒子径が上記範囲外にある黒鉛質物であっても、金属複合化粉碎処理を加える段階で平均粒子径を上記の範囲に収めることができれば、使用は可能である。

#### 【0107】

また、上記の黒鉛質物は、水素原子と炭素原子との比 $H/C$ に注意して選択することが好ましい。具体的には、水素原子と炭素原子との比 $H/C$ が通常0.1以下である。

#### 【0108】

##### [その他の成分]

本発明の負極材料は、上述の炭素質物、黒鉛質物、ナノ金属微粒子に加えて、適宜、その他の成分を含有していても良い。その他の成分としては、導電助剤やイオン導電性物質等の各種の助剤などが挙げられるが、これらの中でも、導電助剤を加えることが好ましい。

#### 【0109】

導電助剤としては、負極材料又は負極の導電性を向上させることができる物質であれば、本発明の負極材料の趣旨に反するものでない限りその種類は特に限定されないが、好ましい例としては、各種の金属の単体又は合金、天然黒鉛又は人造黒鉛、これらの表面を表面皮膜法、エッチング、酸化処理又はオゾン処理等の改質処理を施すことで改質したもの等の導電材、及びこれらのいずれかから選ばれる複数種の物質の混合物や化合物等が挙げられる。ただし、好ましい導電助剤の種類は、導電助剤を負極材料に含有させる工程を焼成処理の前に行なうか後に行なうかによっても決定されるが、これは後で負極材料の製造方法及び負極の製造方法とともに説明する。

#### 【0110】

黒鉛としては、電導度が $1\text{ S/cm}$ 以上の高結晶性の人造黒鉛、天然黒鉛、これらの高

10

20

30

40

50

純度精製品が好ましい。また、金属としては、銅、ニッケル、ステンレス及び鉄が好ましい。さらに、金属単体又は合金からなる導電助剤は粒径が $30\mu\text{m}$ 以下の金属微粉として存在していることが好ましい。

#### 【0111】

上記例示の中でも、導電助剤として特に好ましいものとしては、人造黒鉛若しくは天然黒鉛、又はこれらの表面に上記のような改質処理を施したものが挙げられる。黒鉛は、それ自体で可逆容量を有するため、高容量化に寄与するからである。

#### 【0112】

これらの導電助剤の形状は任意であるが、金属微粒子、炭素質物及び黒鉛質物と十分に混合できるよう、微粒子の形状が好ましい。この場合の粒径としては、通常 $50\text{nm}$ 以上、好ましくは $100\text{nm}$ 以上、より好ましくは $500\text{nm}$ 以上、また、通常 $50\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $40\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

#### 【0113】

[炭素質物、黒鉛質物、複合体微粒子及びその他の成分（導電助剤）の比率]

本発明の負極材料に含有される炭素質物、黒鉛質物、複合体微粒子及び導電助剤の比率について説明する。

まず、負極材料中に導電助剤を含有させない場合の炭素質物、黒鉛質物および複合体微粒子の比率について説明する。なお、有機質物、黒鉛質物、複合体微粒子及び導電助剤を区別せず述べる場合、以下「原料粒子」という。

#### 【0114】

導電助剤を含有させない場合、負極材料中に含まれる複合体微粒子の比率は、負極材料の重量を $100$ 重量%として、通常 $3$ 重量%以上、好ましくは $5$ 重量%以上、より好ましくは $6$ 重量%以上、また、通常 $40$ 重量%以下、好ましくは $30$ 重量%以下、より好ましくは $20$ 重量%以下である。また、負極材料中に含まれる炭素質物の比率は、負極材料の重量を $100$ 重量%として、通常 $1$ 重量%以上、好ましくは $1.5$ 重量%以上、より好ましくは $2$ 重量%以上、また、通常 $80$ 重量%以下、好ましくは $70$ 重量%以下、より好ましくは $60$ 重量%以下である。また、負極材料中に含まれる黒鉛質物の比率は、負極材料の重量を $100$ 重量%として、通常 $1$ 重量%以上、好ましくは $5$ 重量%以上、より好ましくは $10$ 重量%以上、また、通常 $98$ 重量%以下、好ましくは $96$ 重量%以下、より好ましくは $93$ 重量%以下である。

#### 【0115】

次に、負極材料中に導電助剤を含有させる場合の炭素質物、黒鉛質物、複合体微粒子及び導電助剤の比率について説明する。

導電助剤を含有させる場合、負極材料中に含まれる複合体微粒子の比率は、負極材料の重量を $100$ 重量%として、通常 $3$ 重量%以上、好ましくは $5$ 重量%以上、より好ましくは $6$ 重量%以上、また、通常 $40$ 重量%以下、好ましくは $30$ 重量%以下、より好ましくは $20$ 重量%以下である。また、負極材料中に含まれる炭素質物の比率は、負極材料の重量を $100$ 重量%として、通常 $1$ 重量%以上、好ましくは $1.5$ 重量%以上、より好ましくは $2$ 重量%以上、また、通常 $60$ 重量%以下、好ましくは $55$ 重量%以下、より好ましくは $53$ 重量%以下である。また、負極材料中に含まれる黒鉛質物の比率は、負極材料の重量を $100$ 重量%として、通常 $1$ 重量%以上、好ましくは $5$ 重量%以上、より好ましくは $10$ 重量%以上、また、通常 $95$ 重量%以下、好ましくは $90$ 重量%以下、より好ましくは $53$ 重量%以下である。また、負極材料中に含まれる導電助剤の比率は、負極材料の重量を $100$ 重量%として、好ましくは $1$ 重量%以上 $95$ 重量%以下である。

上記の範囲で各原料粒子を混合すると、充放電容量、サイクル特性が良好となる。

#### 【0116】

[複合体微粒子、炭素質物及び黒鉛質物の存在形態]

本発明の非水系リチウムイオン二次電池用負極材料中では、後述する製造方法により各原料粒子に機械的エネルギーが加わり、各原料粒子が複合化して複合化材料粒子となっていることが望ましい。複合化材料粒子の構造型としては、次に述べるように表面被覆型、

金属表面包埋型、包埋型及び混合型がある。以下、それぞれの構造型について説明する。なお、本発明の非水系リチウムイオン二次電池用の負極材料は以下の構造型や製造方法に限定されるものではなく、また、各構造型や製造方法が組み合わされたものでも良い。

【0117】

・表面被覆型：

複合体微粒子が炭素質物及び／または黒鉛質物の表面に結着した構造である。

・金属表面包埋型：

複合体微粒子の一部が黒鉛質物に包埋し、複合体微粒子及び黒鉛質物の全体又は一部を炭素質物が覆っている構造である。

・包埋型：

複合体微粒子が炭素質物及び黒鉛質物に包埋された構造である。

・混合型：

複合体微粒子の一部又は全体を炭素質物が被覆した粒子と、黒鉛質物の一部又は全体を炭素質物が被覆した粒子とが混合されている。

【0118】

[非水系リチウムイオン二次電池用負極材料の製造]

本発明の非水系リチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法は、有機質物と、黒鉛質物と、複合体微粒子とを共存下に不活性雰囲気下で焼成処理するものであれば特に限定はないが、各原料粒子を均一に混合させ、それを不活性雰囲気下で焼成処理することが好ましい。また、適宜、各原料粒子を混合させる際に、不活性雰囲気下で金属複合化粉碎処理を加えることがさらに好ましい。

【0119】

本発明の負極材料の製造方法の具体例としては、次のような製造方法が挙げられる。

・製造方法1：

黒鉛質物と複合体微粒子と炭素質物の前駆体である有機質物とを同時に均一に混合し、それを不活性雰囲気下で焼成する。この製造方法1によれば、上記の包埋型の複合化材料粒子を得ることができる。

さらに、有機質物と黒鉛質物とナノ金属微粒子とを混合する際、不活性雰囲気下で金属複合化粉碎処理を加えることにより混合させるようにすれば、より強固に複合化した状態の包埋型の複合化材料粒子を得ることができる。

【0120】

・製造方法2：

複合体微粒子と炭素質物の前駆体である有機質物とを均一に混合した後に、黒鉛質物を加えて更に均一に混合し、その後不活性雰囲気下で焼成処理を行なう。この製造方法2によれば、上記の表面被覆型の複合化材料粒子を得ることができる。

さらに、有機質物と複合体微粒子とを混合する際、及び、その後黒鉛質物を加えて混合する際、不活性雰囲気下で金属複合化粉碎処理を加えることにより均一に混合させるようにすれば、複合体微粒子の一部が炭素質物及び／又は黒鉛質物の表面に埋まった状態の表面被覆型の複合化材料粒子を得ることができる。

【0121】

・製造方法3：

黒鉛質物と複合体微粒子とを均一に混合した後に、炭素質物の前駆体である有機質物を加えて更に均一に混合し、その後不活性雰囲気下で焼成処理を行なう。この製造方法3によれば、上記の金属表面包埋型の複合化材料粒子を得ることができる。

さらに、黒鉛質物と複合体微粒子とを混合する際、及び、その後有機質物を加えて混合する際、不活性雰囲気下で金属複合化粉碎処理を加えることにより均一に混合させるようにすれば、複合体微粒子がより強固に黒鉛質物に包埋した状態の金属表面被覆型の複合化材料粒子を得ることができる。

【0122】

・製造方法4：

複合体微粒子と炭素質物の前駆体である有機質物とを均一に混合したものと、黒鉛質物と有機質物とを均一に混合したものとを、合わせて更に均一に混合し、次に少量の有機質物を混合し、その後不活性雰囲気下で焼成処理する。この製造方法4によれば、上記の混合型の複合化材料粒子を得ることができる。

さらに、複合体微粒子と有機質物と、及び、黒鉛質物と有機質物とを混合する際に、不活性雰囲気下で金属複合化粉碎処理を行なうことにより均一に混合させるようにすれば、複合体微粒子及び黒鉛質物をより均一に炭素質物が被覆した状態の混合型の複合化材料粒子を得ることができる。

#### 【0123】

上記の製造方法のなかでは、特に製造方法1、製造方法2及び製造方法3が好ましい。

なお、各製造方法において金属複合化粉碎処理を加えると、上述したように製造される複合化材料粒子の状態を変化させることができるほか、本発明の負極材料中に含まれる複合体粒子、黒鉛質物及び炭素質物の粒径をさらに細かくすることが可能となる。

#### 【0124】

また、負極材料中に導電助剤を含有させる場合には、各製造方法において、焼成処理の前後の任意の段階で導電助剤を混合すればよい。

ただし、焼成処理の前に混合する導電助剤は、上述した導電助剤のうち、有機質物、黒鉛質物及び複合体微粒子に含まれない種類の導電助剤を用いる。例えば、焼成処理の前に混合する導電助剤として金属の単体を用いる場合には、Ag、Zn、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn及びPb以外の金属を用いる。或いは、焼成処理の前に混合する導電助剤として、天然黒鉛や人造黒鉛を用いる場合には、表面を上記のように表面皮膜法、エッチング、酸化処理又はオゾン処理等の改質処理を施すことで改質した天然黒鉛や人造黒鉛を用いる。

いっぽう、焼成処理の後に混合する導電助剤は、上述した導電助剤から選ばれるものを任意に用いることができる。

#### 【0125】

##### [不活性雰囲気]

不活性雰囲気下とは、真空中、或いは不活性ガス雰囲気下を意味する。

不活性ガスとしては、通常窒素、アルゴン又はヘリウムが挙げられ、好ましくは窒素又はアルゴンが挙げられる。中でも、工業的に扱いやすく一般的であるために、窒素が特に好ましい。

#### 【0126】

##### [焼成処理]

焼成処理を行なう場合の温度条件は、通常200℃以上、好ましくは500℃以上、より好ましくは600℃以上、また、通常1500℃以下、好ましくは1450℃以下、より好ましくは1300℃以下、更に好ましくは1250℃以下である。この温度条件よりも低温で焼成処理を行なうと、有機質物を炭化させて炭素質物とすることができず、この温度条件よりも高温で焼成処理を行なうと、ナノ金属微粒子がカーバイド化し、電気的に不活性となって充放電容量を発現しなくなるためである。

また、不活性雰囲気下で焼成処理を行なう場合には、例えば、真空パージ式焼成炉や電気炉などを用いることができる。

#### 【0127】

##### [非水系リチウムイオン二次電池用負極]

本発明の非水系リチウムイオン二次電池用負極（以下、二次電池用負極という）は、集電体上に活物質層を設けてなるものである。活物質層は、上記の負極材料及び結着剤を含有し、さらに、必要に応じて導電助剤を含有するものである。

#### 【0128】

集電体としては、例えば、金属円柱、金属コイル、金属板、金属薄膜、炭素板、炭素薄膜、炭素円柱などが用いられる。この中でも特に金属薄膜が、現在工業化製品に使用されているため好ましい。なお、薄膜は適宜メッシュ状にして用いても良い。

10

20

30

40

50

## 【0129】

金属薄膜の厚さは、通常1 $\mu$ m以上、好ましくは3 $\mu$ m以上、より好ましくは5 $\mu$ m以上、また、通常100mm以下、好ましくは1mm以下、より好ましくは50 $\mu$ m以下である。上記範囲よりも薄い金属薄膜は、集電体として必要な強度が不足するためである。

## 【0130】

また、集電体に用いられる金属としては、具体的には銅、ニッケル、ステンレス鋼、鉄、チタン、アルミニウム等が挙げられる。中でも好ましくは銅及びニッケルが挙げられ、更に好ましくは銅が挙げられる。負極材料である複合粒子を決着させることが容易で、工業的に、形、大きさ等の加工が容易なためである。

## 【0131】

活物質層は、上記の負極材料を結着剤によって集電体に塗布又は圧着した層である。また、活物質層には適宜上述した導電助剤を含有させる。

結着剤としては、後述する液体溶媒に対して安定な高分子が好ましい。

例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド又はセルロース等の樹脂系高分子、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム又はエチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、又はスチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体及びその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、又はプロピレン・ $\alpha$ -オレフィン（炭素数2~12）共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、又はポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物などが挙げられる。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

## 【0132】

上記のイオン伝導性を有する高分子組成物としては、ポリエチレンオキシド、又はポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物や、ポリエーテル化合物の架橋体高分子や、ポリエピクロロヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、又はポリアクリロニトリル等の高分子化合物に、リチウム塩か、またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩かを複合させた高分子、あるいはこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、又は $\gamma$ -ブチロラクトン等の高い誘電率か、またはイオン-双極子相互作用力かを有する有機化合物を混合した高分子を用いることができる。

## 【0133】

具体的には、通常、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、又はセルロース及びその誘導体（例えばカルボキシメチルセルロース）等の樹脂系高分子、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、又はエチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、又はポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、ポリエチレンオキシド、又はポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテル化合物の架橋体高分子が挙げられ、好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン・ブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、又はポリエチレンオキシドが挙げられ、更に好ましくは、ポリエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、又はポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。現在工業的に一般に使用されており、扱い易いためである。

## 【0134】

活物質層に含まれる負極材料、結着剤及び導電助剤の比率を説明する。

負極材料は、負極材料と結着剤と導電助剤との合計重量を100重量%として、通常1重量%以上、好ましくは10重量%以上、より好ましくは15重量%以上、また、通常8重量%以下の比率にする。

10

20

30

40

50

## 【0135】

結着剤は、負極材料と結着剤と導電助剤との合計重量を100重量%として、通常0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上、また、通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下の比率にする。これ以上だと、電極の内部抵抗が大きくなり好ましくなく、これ以下の量では集電体と電極粉体の結着性に劣るためである。

## 【0136】

導電助剤は、負極材料と結着剤と導電助剤との合計重量を100重量%として、通常1重量%以上、好ましくは2重量%以上、より好ましくは5重量%以上、また、通常98重量%以下、好ましくは90重量%以下、より好ましくは85重量%以下の比率にする。これ以上の量の導電助剤を混合すると、単位体積あたりに電極が発生できる充放電容量が小さくなり、これ以下の量では導電助剤同士の導電パスが電極内に形成できないなどの理由で混合した効果が十分に発現されないためである。

## 【0137】

## 〔負極の製造方法〕

負極は、負極材料、結着剤、及び必要に応じて導電助剤を、液体溶媒に分散させ、集電体表面に塗布し、乾燥させて製造する。

導電助剤は、上述した導電助剤から選ばれるものを任意に用いることができる。

## 【0138】

液体溶媒は、負極材料、結着剤、及び導電助剤を分散させることができるものであれば特に限定はされず、水系の液体溶媒と有機系の液体溶媒とのいずれも使用することができる。そのなかでも特に、乾燥により除去しやすいものが好ましい。

## 【0139】

例示すると、水、各種の炭化水素類、エーテル類及びアルコール類などが挙げられる。具体的には、水、アセトン、ジメチルエーテル、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、N-メチルピロリジノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセタミド、ヘキサメチルホスフォルアミド、ジメチルスルフォキシド、ベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、ピリジン、メチルナフタレン、ヘキサンなどを用いることができる。

## 【0140】

製造時に用いる液体溶媒の量は、集電体上に負極材料と結着剤及び導電助剤の混合物から成るものを塗布するのに適切な粘度を得られる重量を用いれば良く、塗布雰囲気、負極材料種、結着剤種、導電助剤種により、適当量を選択することができる。

## 【0141】

## 〔非水系リチウムイオン二次電池〕

上記の負極を用いた本発明の非水系リチウムイオン二次電池（以下、単に「本発明の二次電池」等と略称する。）について説明する。

本発明の二次電池は、電解質、正極、及び負極を、その他の任意の電池構成要素であるセパレータ、ガスケット、集電体、封口板、セルケース等と組み合わせて構成する。製造可能な二次電池としては、特に限定されるものではなく、筒型、角型、コイン型、シート型、積層型、電気自動車等様々な二次電池として製造することができる。

また、本発明の二次電池は、携帯電子機器、小型電力貯蔵装置、大型電力貯蔵装置、電気自動車、自動二輪車、ハイブリッド電気自動車等に使用できるが、その使用用途はこれに限定されるものではない。

## 【0142】

負極としては、上述した本発明の二次電池用負極を用いる。

また、正極としては、例えば、正極活物質に、アセチレンブラック、黒鉛等の導電助剤を混合し、テトラフルオロエチレン等を結着剤として混合後、アルミ箔上に塗布し、成形、乾燥したものをを用いることができる。

正極活物質としては、従来から知られている正極活物質を任意に使用することができ、特に限定はない。具体例としては、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2$

10

20

30

40

50

$\text{O}_4$ およびこれらの非定比化合物、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Nb}_3\text{S}_4$ 、 $\text{Mo}_3\text{S}_4$ 、 $\text{CoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{V}_3\text{O}_3$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 等を用いることができる。

#### 【0143】

次に、電解質について説明する。本発明において電解質とは、イオン導電性の物質を意味する。また、本発明では、電解質として、非水系の電解液や固体電解質などの、非水系の電解質を用いる。

非水系の電解液としては通常、非水系の溶媒にリチウム塩を溶解させたものを用いる。

電解液の溶媒として使用できる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、1, 3-ジオキソラン、ジメチルスルフィド、プロピレンサルファイド、エチレンサルファイド、及びビニレンカーボネート等の有機溶媒、ポリエピクロロヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、及びポリアクリロニトリル等の高分子化合物に、リチウム塩、またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させたもの、あるいはこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、及びγ-ブチロラクトン等の高い誘電率やイオン-双極子相互作用力を有する有機化合物の単独、または二種類以上を混合したものを用いることができる。

#### 【0144】

上記の溶媒に0.5~2.0M程度の $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}$ トリフルオロスルフォニイミド、及び $\text{Li}$ ビス(テトラフルオロメタンスルフォニル)イミド等のリチウム塩を溶解して、非水電解液とする。

また、リチウムイオン等のアルカリ金属カチオンの導電体であるポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、及びポリ(メタクロイルエチレンオキシド)等のエーテル系高分子固体電解質や、ポリエーテル化合物の架橋体高分子や、またこれらのものの構造末端の水素基がメチル基、或いはエチル基等のアルキル基に交換された、ポリエチレンオキシドジメチルエーテル等のω-アルキルポリエーテルや、ポリアクリロニトリルや、又はけん化度が高いポリビニルアルコールと上記有機溶媒とを混合したゲル電解質を、非水系の電解質として用いることもできる。

#### 【0145】

セパレータとしては、特に限定はなく様々なものを用いることができるが、特に、大きなイオン透過度と、所定の機械的強度と、絶縁性とを有する微多孔性薄膜が好ましい。さらに、一定温度以上で孔が閉塞し、二次電池内の抵抗を上げる機能を有することが好ましい。具体的には、耐有機溶剤性と疎水性とを有するポリプロピレン及びポリエチレン等を単独又は組み合わせて合成したオレフィン系ポリマー、又は、ガラス繊維などからつくられたシート、不織布または織布などが用いられる。

セパレータの孔径は、電極より脱離した正負極材料、結着剤、導電助剤が透過しない範囲が好ましく、例えば0.01μm~50μmが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、10μm~350μmが用いられる。また、セパレータの空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には、30%~80%が望ましい。

#### 【0146】

##### [メカニズム及び効果]

原料金属微粒子は、 $\text{Li}$ と合金化することで高容量を発現する。しかし、原料金属微粒子のみの負極材を用いる場合、原料金属微粒子の膨張収縮に伴う材料破壊が起こるために、サイクル特性の向上には限界がある。そこで、本発明では、原料金属微粒子と複合化金属とを複合化させることで、前記のような原料金属微粒子の膨張収縮による材料破壊を抑制し、かつ、負極材の導電性を向上させることにより、サイクル特性向上を可能にした。

#### 【0147】

材料破壊の抑制及びサイクル特性向上が可能となった要因としては、原料金属微粒子と

10

20

30

40

50



複合化された複合化金属が、Liと合金化する原料金属微粒子の膨張収縮による材料破壊を緩和し、さらに、材料破壊による導電性低下を抑制していると考えられる。それに加えて、負極材料中における複合体微粒子の含有量を3～40重量%の範囲とし、高容量化と、材料破壊抑制の両方を同時達成した。

【0148】

また、複合化金属として複合化金属酸化物を用い、複合化金属酸化物と複合化して複合体微粒子を作製した際にも、単体金属と複合した場合と同様に膨張収縮による材料破壊を緩和し、さらに材料破壊による導電性低下を抑制していると考えられる。複合化金属として金属酸化物を使用する場合の利点としては、超微粒子原料が入手容易なため複合化時により高分散化された複合材料を得ることができ、膨張収縮に伴う材料中の応力集中を押さえ材料破壊を抑制する効果が考えられる。

10

【0149】

更に、第一粉碎工程と第二粉碎工程とを有する前記粉碎工程で得られた原料金属微粒子を使用した場合には、粒子がナノサイズであり、しかも粒度分布が狭いため、原料金属微粒子が複合化金属と複合化した際にも、より均一かつ所望の形態の複合体微粒子を作製できる。このように、原料金属微粒子のナノ化と、原料金属微粒子と複合化金属との複合化の効果により、サイクル特性を向上できる。

【0150】

更に、凝集抑制剤を使用し、使用後の各段階にて除去した場合、ある程度制御した空間を有する複合体微粒子及び／又は負極材料を作製できるため、充放電に伴う金属の膨張収縮を空間が緩和することで、材料破壊を抑制する効果があり、負極材料として優れる。

20

【0151】

更に、複合化金属として、Liと合金化しない金属を使用した場合、原料金属微粒子が充放電に伴って膨張収縮する際の材料破壊を抑制する効果が高く、負極材料としてより優れる。

【0152】

[その他]

以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明はかかる実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施することができる。

【0153】

例えば、負極材料の製造に用いられる原料金属微粒子、複合化金属、複合体粒子、黒鉛質物、及び有機質物は、それぞれの製造段階で上述した粒径よりも大きい平均粒径を有していたとしても、負極材料を製造するまでの他の工程において粉碎されて、負極材料中で上述した範囲の粒径を有することができれば、問題はない。

30

【実施例】

【0154】

次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなら限定されるものではない。なお、実施例においては、負極の電池反応式において負極活物質にLiが挿入される方向に進む反応を充電、脱利する方向に進む反応を放電と呼ぶ。

40

【0155】

[電極材料の評価方法]

サンプルとなる電極材料の評価は以下のように行なった。サンプル(電極材料)と結着剤とを銅箔集電体上に塗布、結着した後、ペレット状に成形して、評価用電極を作製した。この評価用電極を、対極であるリチウム金属電極、セパレータ、電解液と共に、2016コイン型セル中に半電池として組み立てた。この半電池(コイン型セル半電池)の充放電容量を、定電流充電及び定電流放電を繰り返し行なう充放電試験により評価した。なお、評価用電極を用いて構成したリチウムイオン電池についても、この半電池について評価した特性と同様な特性が期待できる。

【0156】

50

なお、実施例記載の粒径は、レーザー回折粒度分布計 (model SALD-2000J 島津製作所製) を使用して測定した。

【0157】

[実施例1]

原料金属微粒子としてSi微粒子 (平均粒径 $6\mu\text{m}$ ) と、複合化金属としてCu粉末 (平均粒径略 $1\mu\text{m}$ 、純度99.9%) とを、Si微粒子とCu粉末との合計重量を100%として、Si微粒子が90重量%、Cu粉末が10重量%となるように混合した。これらの混合したSi微粒子及びCu粉末に対し、マルチリング媒体型超微粉碎機 (株式会社奈良機械製作所製: マイクロス MIC-0) を用いて、2000rpmで3時間にわたって乾式で金属複合化粉碎処理 (窒素流量:  $100\text{cc}/\text{min}$ .) を施し、複合体微粒子を得た。

【0158】

この複合体微粒子と有機質物である粉状ピッチ (平均粒径 $20\mu\text{m}$ ) とを湿式 (エタノール) 均一混合し、 $50^\circ\text{C}$ で乾燥した。さらに、人造黒鉛 (黒鉛質物) (平均粒径 $35\mu\text{m}$ ) を加え、乾式で均一混合した。この際、得られた粉体の組成が、複合体微粒子20重量% : 粉状ピッチ60重量% : 人造黒鉛20重量%となるようにした。こうして得られた粉体を、焼成炉中で窒素雰囲気下、昇温速度 $8.3^\circ\text{C}/\text{min}$ で、 $600^\circ\text{C}$ まで昇温し、1時間保持して脱タールした後、さらに、昇温速度 $8.3^\circ\text{C}/\text{min}$ で $900^\circ\text{C}$ まで昇温し、1時間保持した。室温付近まで冷却後、焼成したものを瑪瑙乳鉢で解砕し、目開き $45\mu\text{m}$ の篩で分級したものをサンプル (電極材料) とした。また、このサンプルを走査型電子顕微鏡 (FE-SEM; Model-4700、日立製。以降、SEMと記述) で観察したところ、表面被覆型の構造が観察された。

【0159】

このサンプルに対し、導電助剤として結晶面 (002) の面間隔 $d_{002}$ が $0.336\text{nm}$ である平均粒子径が $6\mu\text{m}$ の人造黒鉛を、サンプルと人造黒鉛とポリフッ化ビリデンとの合計重量を100重量%として人造黒鉛が35重量%、結着剤としてのポリフッ化ビリデンを、サンプルと人造黒鉛とポリフッ化ビリデンとの合計重量を100重量%としてポリフッ化ビリデンが10重量%となるように加えて、ともに混合した。なお、サンプル及び導電助剤の合計重量に対する複合体微粒子の重量比率は15重量%である。こうして得られた混合物を、厚み $18\mu\text{m}$ の銅箔上に塗布後、 $110^\circ\text{C}$ で30分予備乾燥した。更に、直径 $12.5\text{mm}$ の円盤状に打ち抜き、 $110^\circ\text{C}$ で一昼夜加熱減圧乾燥して、評価用電極とした。

【0160】

得られた評価用電極を用いて、電解液を含浸させたポリエチレン性セパレータを挟み、リチウム金属電極に対向させたコイン型セル半電池を作製し、充放電試験による電池評価を行なった。電解液には、エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) とを容量比で1:3比率で混合した溶媒に、リチウムヘキサフルオロフォスフェート ( $\text{LiPF}_6$ ) を $1.0\text{mol}/\text{L}$ の割合で溶解させたものを用いた。

【0161】

充放電試験としては、電流密度 $0.33\text{mA}/\text{cm}^2$ で極間電位差が $0\text{V}$ になるまで充電を行ない、同じ電流密度で $1.5\text{V}$ になるまで放電を行なうという操作 (充放電サイクル) を、15回繰り返すことにより行なった。

【0162】

コイン型セル3個について各々充放電試験を行ない、第1回目充放電サイクル時の放電容量の平均、同サイクルの充電容量から放電容量を差し引いた不可逆容量の平均、及び第15回目の放電容量を第1回目の放電容量で割った値の百分率 (容量維持率: %) で評価した。

初期可逆容量 ( $\text{mAh}/\text{g}$ ) = 第1回の放電容量

不可逆容量 ( $\text{mAh}/\text{g}$ ) = 第1回の充電容量 - 第1回の放電容量

容量維持率 (%) = (第15回の放電容量 / 第5回の放電容量)  $\times 100$

10

20

30

40

50

## 【0163】

## [実施例2]

原料金属微粒子として平均粒径が130nmのSi微粒子を用い、また、Si微粒子とCu粉末との合計重量を100%として、Si微粒子が50重量%、Cu粉末が50重量%となるように混合した他は、実施例1と同様の手順でサンプル（電極材料）を作製し、電池評価を行なった。また、このサンプルをSEMで観察したところ、表面被覆型の構造が観察された。

## 【0164】

## [実施例3]

実施例1と同様のSi微粒子と、凝集抑制剤としてLiCl粉末とを、Si微粒子とLiCl粉末との合計重量を100重量%として、Si微粒子が70重量%、LiCl粉末が30重量%となるように混合した。このSi微粒子及びLiCl粉末に対し、マルチリング媒体型超微粉碎機を使用して2000rpmで2時間、乾式で金属複合化粉碎処理を行ない、粉体生成物を得た。この粉体生成物と複合化金属として実施例1と同様のCu粉末とを、粉体生成物とCu粉末との合計を100重量%として、粉体生成物が90重量%、Cu粉末が10重量%となるように混合し、マルチリング媒体型超微粉碎機で2000rpmで1時間にわたって乾式で金属複合化粉碎処理（窒素流量：100cc/min.）を行ない、複合体微粒子を得た。この他の操作は実施例1と同様の手順でサンプル（電極材料）を作製し、電池評価を行なった。また、このサンプルをSEMで観察したところ、表面被覆型の構造が観察された。

## 【0165】

## [実施例4]

Cu粉末に代えて、複合化金属酸化物であるCuO粉末（平均粒径1~2μm，純度99.9%）を用いたほかは、実施例1と同様にして複合体微粒子及び電極材料を作製した。なお、電極材料と導電助剤との合計重量に対する、原料金属微粒子であるSiの重量比率を15%とした。次いで、作製した電極材料について、実施例1と同様に電池評価を行なった。

## 【0166】

## [実施例5]

複合化金属酸化物としてNiO粉末（平均粒径10μm，純度99.9%）を用いたほかは、実施例4と同様にして複合体微粒子及び電極材料を作製し、電池評価を行なった。

## 【0167】

## [実施例6]

複合化金属酸化物としてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末（平均粒径1μm，純度99.9%）を用いたほかは、実施例4と同様にして複合体微粒子及び電極材料を作製し、電池評価を行なった。

## 【0168】

## [実施例7]

複合化金属酸化物としてSnO<sub>2</sub>粉末（平均粒径10μm，純度99.9%）を用いたほかは、実施例4と同様にして複合体微粒子及び電極材料を作製し、電池評価を行なった。

## 【0169】

## [実施例8]

複合化金属酸化物としてTiO<sub>2</sub>粉末（アナターゼ型，平均粒径0.1μm，純度99.9%）を用いたほかは、実施例4と同様にして複合体微粒子及び電極材料を作製し、電池評価を行なった。

## 【0170】

## [実施例9]

複合化金属酸化物としてγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末（平均粒径2~3μm，純度99.9%）を用いたほかは、実施例4と同様にして複合体微粒子及び電極材料を作製し、電池評価を行なった。

## 【0171】

## [比較例1]

平均粒径が200nmのSi微粒子と、有機質物としての実施例1と同様の粉状ピッチとを湿式（エタノール）で均一に混合し、50℃で乾燥した。さらに、黒鉛質物として実施例1と同様の人造黒鉛を乾式で均一に混合した。なお、この際得られた粉体の組成は、Si微粒子20重量%：粉状ピッチ60重量%：人造黒鉛20重量%となるようにした。この他の操作は実施例1と同様の手順でサンプル（電極材料）を作製し、電池評価を行なった。また、このサンプルをSEMで観察したところ、表面被覆型の構造が観察された。

## 【0172】

## [比較例2]

平均粒径が0.8μmのSi粒子と実施例1と、有機質物としての実施例1と同様の粉状ピッチとを、マルチリング媒体型超微粉碎機を使用して2000rpmで3時間、湿式（エタノール）で均一に混合し、50℃で24時間乾燥した。さらに、平均粒径が30μmの黒鉛質物としての人造黒鉛を混合した。なお、この際得られた粉体の組成は、Si微粒子20重量%：粉状ピッチ60重量%：人造黒鉛20重量%となるようにした。その後、瑠璃乳鉢の代わりに振動ミルで粉碎したほかは、実施例1と同様の手順でサンプル（電極材料）を作製し、電池評価を行なった。また、このサンプルをSEMで観察したところ、包埋型の構造が観察された。

## 【0173】

## [比較例3]

平均粒径が1μmのSi粒子と、有機質物としての実施例1と同様の粉状ピッチと、平均粒径が30μmの黒鉛質物としての人造黒鉛とを転動ボールミルで72時間、乾式で金属複合化粉碎処理を行なった。なお、この際得られた粉体の組成は、Si微粒子20重量%：粉状ピッチ60重量%：人造黒鉛20重量%となるようにした。その後、瑠璃乳鉢の代わりに振動ミルで粉碎したほかは、実施例1と同様の手順でサンプル（電極材料）を作製し、電池評価を行なった。また、このサンプルをSEMで観察したところ、包埋型の構造が観察された。

## 【0174】

## [結果]

各実施例及び比較例の結果を、表1に示す。

10

20

30

【表 1】

	複合化金属	初期可逆容量(mAh/g)		容量維持率(%)		不可逆容量(mAh/g)	
		実測値	評価	実測値	評価	実測値	評価
実施例1	Cu	700	△	94.5	◎	112	◎
実施例2	Cu	715	△	87.2	○	125	○
実施例3	LiCl	758	○	86.3	○	137	△
実施例4	CuO	701	△	96	◎	103	◎
実施例5	NiO	706	△	91	○	104	◎
実施例6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	710	△	93	○	110	◎
実施例7	SnO <sub>2</sub>	765	○	91	○	97	◎
実施例8	TiO <sub>2</sub> (anatase)	702	△	96	◎	102	◎
実施例9	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	△	96	◎	112	◎
比較例1	—	720	△	85.6	○	140	▽
比較例2	—	710	△	77.5	△	130	△
比較例3	—	770	◎	68.2	▽	144	▽

## 【0175】

表1中、◎、○、△及び▽は、それぞれの実施例及び比較例のサンプルについての、容量維持率(%)、初期可逆容量(mAh/g)、及び不可逆容量(mAh/g)の値の評価を表す。評価の高い順に並べると、◎、○、△、▽の順となる。

## 【0176】

サイクル特性の良さは、容量維持率(%)の高さによって表わされる。また、高容量であるためには、初期可逆容量(mAh/g)が高いことに加えて、実用上の観点から、不可逆容量(mAh/g)が小さいことも必要である。すなわち、これらのパラメータのうち何れか一つのみが飛び抜けて高い評価を得ているものよりも、全てのパラメータがバランスよく高い評価を得ているものの方が、電極材料として好ましい。

## 【0177】

その観点で、実施例1～9のサンプルは、初期可逆容量が十分で、容量維持率も高く、不可逆容量も小さいので、電極材料として優れている。特に実施例1、4～9は、全てのバランスが良く優れていると言える。それに対して、比較例1～3のサンプルは、初期可逆容量は大きい容量維持率が充分でなかったり、逆に、容量維持率は充分であるが不可逆容量が大きかったりするなどの点で、電極材料としての評価は実施例1～9のサンプルに比べて劣ると言える。

したがって、本発明では、高容量であり、且つ、サイクル特性にも優れた負極材料を得ることができたと言える。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0178】

本発明の負極材料及び負極、並びに非水系リチウムイオン二次電池は、様々な分野に広く用いることができ、例えば、携帯電子機器、小型電力貯蔵装置、大型電力貯蔵装置、電気自動車、自動二輪車、ハイブリッド電気自動車等に使用できる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 宇尾野 宏之

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

(72)発明者 布施 亨

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AK05 AL06 AL11 AL18 AM03 AM04  
AM05 AM07 AM16 CJ02 CJ08 CJ28 DJ16 HJ01 HJ05 HJ13  
5H050 AA07 AA08 BA17 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB07 CB11  
CB29 DA03 FA17 GA02 GA05 GA10 GA27 HA01 HA05 HA13